@ 日本園特許庁(JP)

⑩特許出願公開

⑩ 公 開 特 許 公 報 (A) 平3-247671

®Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理都号	②公開	平成3年(1991)11月5日
C 09 D 4/00 C 03 C 25/02	PDW	7242-4 J 7821-4 G		
C 08 F 299/00	MRT MRW	6917-4 J 6917-4 J		
C 09 D 4/00	PDZ	7242-4 Ў 寨杏請求	· 朱譜求 氰	請求項の数 5 (全11頁)

光フアイバ被覆用紫外線硬化型樹脂組成物 69発明の名称。

> ②符 頭 平2-45237

頤 平2(1990)2月26日 包出

埼玉県上尾市富士見2-7-2 廣 行 @発明者

埼玉県入間郡鶴ケ島町松ケ丘 4-1-7-407 和 夫 内外 明 背

7 埼玉県上尾市五番町22-15 個発 明

東京都板號区坡下3丁目35番58号 大日本インキ化学工業

株式会社

②代 理 人 弁理士 高橋 勝利

眀

1. 発明の名称

光ファイバ被履用繋外線硬化型樹脂組成物 2. 特許請求の範囲

1、(1)単独重合物のガラス転移温度が100℃ 以上であるアクリロイル基を2類以上有する重合 性不飽和化合物

及び

(2)光量合關始新

を含有することを特徴とする光ファイバ被覆用製 外線硬化型樹脂短成物。

2、(1)単独重合物のガラス転移温度が100℃ 以上であるアクリコイル基を2個以上有する重合 性不飽和化合物、

②向ボリオキシアルキレンブロックを有するヒド ロキシ化合物、Mアクリロイル基を有するヒドロ キッ化合物及び似ポリイソシアネートを反応させ て得られる集合性不飽和ポリウレタン

及び

(3)光單合開始剤

を含有することを特徴とする光ファイバ被種用業 **外線硬化型樹脂組成物。**

- 3. 重合性不飽和ポリウレタンの単独重合物の ガラス転移温度が一40℃以下であることを特徴 とする讃求獎2記数の光ファイバ被獲用繋外線観 化型樹脂組成物。
- 1、 紫外線で硬化させた膜のガラス転移温度が、 - 40℃以下、又は、100℃以上の範囲にある 請求項1又は2記載の光ファイバ被覆用架外線硬 化型樹脂组织物。
- 5. 紫外線で硬化させた膜の-30℃で測定し た引張剛性審を、60℃で翻定した引張弾性率で 除した値が5以下である請求項1、2、3又は4 認載の光ファイバ被覆用紫外線硬化型樹脂組成物。 3. 発明の評糊な説明

(産業上の利用分野)

本発明は光ファイバ被獲用業外線硬化型樹脂組 厳物に関する。特に、石英系光ファイバに用いる れる第2次被覆覆用材料及びテープ被覆層用材料 に関する。

特開平 3-247671 (2)

〔從来の技術〕

光ファイバの製造において、光ファイバの熱溶 融納系直後に保養が強を目的として着外級要化型 樹脂被膜が施されている。この樹脂被覆として、 光ファイバ表面に、まず弾性率の小さい第1次被 覆層を設け、更に、その外側に弾性率の火きい類 2次被覆層を施された光ファイバ素線を2本か ら10本東心で、樹脂で固定するテープ被覆層を 設けた構造もよく知られている。第2次被覆層を 設けた構造もよく知られている。第2次被覆層及 びテープ被覆層には、弾性率が過常で20~160 ほがかまる。

(発明が解決しようとする課題)

ところで、光ファイバの第2次被履順及びテープ被覆層の材料には、光ファイバの伝送損失特性の点から、実用温度範囲、脚ちー30℃から60℃の湿度範囲において弾性率の温度変化が小さい材料が望まれるが、提来の常温における弾性率が20~100kg//如*である第2次被関層及びテープ被履層の材料は、この-30℃から60℃の

明する.

アクリロイル基を2個以上有する化合物で、そ の単独重合物のガラス転移温度Tgが100℃以 上である重合性不能和化合物としては、例えば、 トリメチロールプコパントリアクリレート (Te ⇒250℃以上)、トリメチロールプロパントリ オキシプロピルアクリレート(Te=120℃)、 ペンタエリスリトールトリアクリレート(Tg= 250℃以上)、ペンタエリスリトールテトラア クリレート (Tgw250℃以上)、トリスー2 -ヒドロキシエチルイソシアヌレートジアクリレ --- (Tg=161t) 、 -- リス-2 -- ヒドロキ シェチルイソシアヌレートトリアクリレート(Te - 2 5 0 ℃以上)、カプロラクトン変性トリスー 2-ヒドロキシエチルイソシアヌレートトリアク リレート(Te=160℃)、トリシクロデカン ジメタノールジアクリレート(Tg=175℃)、 水撚ジシクロベンタジエンジアクリレート(TE = 175℃)等を挙げることができる。これらは 単独でも良いし、二種類以上併用することもでき

温度範囲において弾性率の温度依存性が一般に楽 しく大きいという問題点を有していた。

本発明が解決しようとする課題は、常温における発性率が20~100kgf/m²であって、しかも弾性率の温度依存性が小さい第2次被覆層及びテープ被履順の材料として用いられる光ファイバ被履用紫外線硬化型器脂組成物を提供することにある。

(課題を解決するための手段)

本発明は、上記課題を解決するために、 (f)単独重合物のガラス転移選度が100で以上で あるアクリロイル族を2額以上有する重合佐不飽

及び

粗化合物

(2)光重合閉始剂

を含有することを特徴とする光ファイバ被程尽繁 外線硬化型樹脂組成物

を提供する。

本発明の光ファイバ被覆用繋外線硬化型樹脂組 成物を構成する各種成分について以下に詳しく視

δ.

本発明の光ファイバ被糧用業外線硬化型樹脂組 成物に後述の重合性不飽和ポリウレタンを併用す ることが好ましい。

重合性不飽和ポリウレタンは、(a)ポリオキシアルキレンブロックを有するにドロキシ化合物と、(a)アクリロイル基を有するにドロキシ化合物と、(c)ポリイソシアネートとを反応して得ることができる。

ポリオキシアルキレンブロックを有するヒドロキシ化合物としては、例えば、ポリエチレングリコール、ボリテトラメチレングリコール、ブロピレングリコール、ボリテトステレンオキサイドの共産合体、テトラヒドロフランとエチレンオキサイドの共産合体、テトラヒドロフランとエチレンオキサイドの共産合体、デリエテレンオキサイド付加体体、ボリエテレンオキサイド付加を挙げることができる。具体的には、ボリエテレングリコールとして BEG 600, 1000, 2000 (三洋

特開平3-247671 (3)

化歳製):ポリプロピレングリコールとして DPG ジオール 1900, 2000、3000 (三井東正化学製): エクセノール 1020, 2020, 3020(俎硝子粮);ポ リテトラメチレングリコールとして、 PTG 650. 850, 1008, 2000, 4000(保土谷化学報) ;プロピ レンオキサイドとエチレンオキサイドの残重合体 として 89-28 (三井東圧製), エクセノール 519 (旭硝子製);テトラヒドロフランとプロピレン オキサイドの共動合体として DPTG 1000: 2000, 4000 (保土谷化学製), ユニセーフ DCB-1100, 1800 (日本油脂製) : テトラヒドロフランとエチ レンオキサイドの共難合体としてユニセーフ BC・ 1100、1800 (日本油脂製); ピスフェノールAの エチレンオキサイド付加体としてユニオール Bi-400. 700 (日本油脂製); ピスフェノールAのブ ロビレンオキサイド付加体としてユニオール DB-400(日本油脂製)等を挙げることができる。

アクリロイル基を有するヒドロキシ化合物としては、例えば、ヒドロキシエチルアクリレート。 2-ヒドロキシブロビルアクリレート。2-ヒド ロキシブチルアクリレート、フェノキシヒドロキシブロピルアクリレート、ブトキシヒドロキシブロピルアクリレート、ペンタエリスリトールアクリレート、ジベンタエリスリトールモノとドロペンタアクリレート、ドリメチロールモノアクリレート、グワロピレングリコールモノアクリレート、グリセリンジアクリレート、カフロラクトン変性2 ヒドロキシエチルアクリレート、ステアリン酸凝性ペンタエリスリトールジアクリレート等を挙げることができる。

ボリイソシアネート化合物としては、例えば、 トリレンジイソシアネート、 ジフェニルメタンジ イソシアネート、水器ジフェニルメタンジイソシ アネート、 ヘキサメチレンジイソシアネート、 イ ソホロンジイソシアネート。 キシリレンジイソシ アネート、 水添キシリレンジイソシアネート。 テ トラメチルキシリレンジイソシアネート。 トリメ チルヘキサメチレンジイソシアネート。 1.5.ナウ タレンジイソシアネート。 トリジンジイソシアネ

ート、ァーフェニレンジイソシアネート、リジン ジイソシアネート等を挙げることができる。

このようにして得られる重合性不効和ポリウレタンとしては、その単独硬化膜のガラス転移温度が-40で以下にあるものが好ましい。ガラス転移温度はポリオキシアルキレンブロックを育するとドロキシ化合物の化学構造。分子量、ポリイソシアネート化合物の選択等により、好ましいものを選択することができる。

本発明の光重合開始新としては、光によりラジカルを発生し、そのラジカルが重合性不飽和化合物と効率反応するものであれば良い。分子が開製してラジカルを発生するタイプや芳香族ケトンと水素低写体の組合せのように複合しては、ベンゾインインプチルエーテル、ベンゾインインプチルエーチル、ベンジルジメテルケタール、1ーヒドロキシンクロヘキシルフェニルケトン、2~ヒドロキシー2~メチルー1ーフェニループロバンー1ーオン、2,4,6・トリメチルペンゾイルジフェニルホス

フィンオキシド、1ー(4ーイソプロビルフェニル)-2ーヒドロキシー2ーメチルプロバンー1ーオン、2ーメチルー1ー(4ー(メチルチオ)フェニル)-2ーモルホリノプロバノンー1などを挙げることができる。後暫の例として、芳香版ケトンとしてはベンゾフェノン、4ーマニン・カフィド、2、4・ジエチルーカーン・2ーインフェニルスルフプロビストルジエチルチオキサントン、2ーイソプロジストルチオキサントン、2ーイソプロジストルテオキサントン、2ーイソプロビストルチオキサントン、2ーイソプロジスルテストンにより、これと組合せる水素供与体としてはメルカブト化合物:アミン系化合物が好ましい。

アミン系化合物としては、例えば、トリエチルアミン、メチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、・リエタ)アクリレート、ロージメチルアミノアセトフェノン、ロージメチルアミノ安息香酸イソアミル、N、Nージメチルアミノ安息香酸イソアミル、N、Nージメチルペンジルアミン、4.4′-ビス(ジエチルアミノ)

特開平 3-247671 (4)

ベンゾフェノン等が挙げられる。これらの光重合 関始制は単独で用いても良いし、二種類以上組合 せて用いても良い。

上記以共に、アクリロイル基を育する重合性不 総和化合物をその硬化膜のTgの値に如わらず配 合することができる。特に硬化酸に引張値にがを与 える目的で、次に示すようなエチレン性不能和 合を育する置合性化合物を使用するのが好ましい。 例えば、ビニルカプロラクタム、Nーピニルー2 ーピロリドン、アクリロイルモルホリン、ビニル イミグゾール、ビニルー pー t ー ブチルベンゴート、シクロペキシルアクリレート、インボルニ ルアクリレート、ジンクロペンタニルアクリレート ト、ジンクロペンテニルアクリレート等が挙げら れる。

また、その他の添加剤として、熱重合業止剤、 酸化肪止剤、可塑剤、シランカップリング剤等を 各種特性を改良する目的で配合することもできる。 アクリロイル基を2個以上有する化合物で、そ

の単独硬化物のガラス転移温度が100℃以上で

ある重合性不無和化合物は組成物中の20重量%で以上30重量%の範囲、好ましくは30重量%で70重量%の範囲、重合性不飽和水りウレタンは20重量%がから70重量%、好ましくは30重量%から65重量%の範囲で配合するのが及い。光重合開始到は0.1~10重量%の範囲、特に1~5重量%の範囲が好ましい。それ以外の重合性化合物は5~25重量%の範囲で配合するのが及い。添加制は目的にもよるが100ppm~3 類量%の範囲で使うのが好ましい。

(作用)

ガラス転移温度の制定方法には動的粘弾性解析 法、示差走查然置分析法及び熱機械分析法等があ るが、本発明では動的粘弾性解析法(以下、 BMS と呼ぶ。)によった。

D別Aでは試料の複素弾性率目。が測定され、 それは実数部のいわゆる弾性率目。と虚数部の貼 性率に帰因する項目。で表わされる。

E* = B. + | B.

更に、E、/E。を損失率 tan d と呼んでおり、

tandが極大を示す温度がガラス転移温度である。 第1 図は、弾性率及び tandを三つの化合物を 例に挙げて、その温度特性を示した図である。こ の図から、Teが高い程、Te付近での弾性率の 温度物存性の大きい温度領域が広くなっているこ とがわかる。即ち、光ファイバの実用温度範囲 ー30℃から60℃において、光ファイバ被膜用 繋外線硬化型樹脂組成物の硬化膜の弾性率の温度 位存性を小ごくするためには、高温例ではTeが 100℃以上である必要があり、又低温密では Teが-40℃以下であることが必要である。

複数成分から構成される紫外線硬化型根階組成 物の硬化膜の tan & は、構成成分;の単独硬化膜 の tan & 1、 弾性率 B: 及び重量進度 C: より、 (1) 式に従がって算出することができる。

 $tan \delta = \sum_{i=1}^{n} C_i E_i$ $tan \delta$; $/\sum_{i=1}^{n} C_i E_i$ …(i) ここで n は組成物中の硬化に寄与する成分の数で

(1)式は一般的な式であり、これだけでは実際の

硬化額のTgがどのように予測されるかがわかりにくいと考えられるので、以下二成分系を例にとって説明する。

第2 図はT g が200 で程度の第1 成分と-50 で程度の第2 成分というようにそのT g が大きく 離れているケースについて示したものであり、混 合物系では、その値は多少変化するものの、各成 分のT g が保持されており、しもか、-50でか 6100で観題位で弾性率がはは温度によらず一 定になっていることがわかる。

第3圏は、TBが近接した2成分混合物系でのtanをを())式から解係した結果を示した。この場合には混合物系のTBは一つになり、各項分TBの間に位置するようになる。この場合、高TBの成分を主成分とすれば混合物系のTBは高TBの方へ近づいた形になる。

このように例示したような例を参考にして、組成・配合を検討することで-30℃~60℃といった実用温度範囲での弾性率の温度依存性が小さい光ファイバ被雇用業外線硬化型機能組成物を作

特閣平 3-247671 (5)

ることができる。

(実施例)

次に実施例を挙げて本発明を辞紀に説明するが、 本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

まず、本発明の重合性不飽和ウレタンの合成例 を示す。

<u> 今股份</u> [

ポリテトラメチレングリコール(数平均分子量 850)1モルと2.4-トリレンジイソシアネート 2モルを窒素ガス導入管、環浮機及び冷却管のついた反応容器に仕込み、10℃で2時間反応させた。次に2ーヒドロギシプロピルアクリレートを 2モル、重合禁止剤としても一ブチルハイドロキノンを微量及び触媒としてジブチル錫ジラウレートを設置徐々に加え、さらに10℃で5時間が させて、アクリロイル基を有する重合性不飽和ポリウレクン(A-1)を得た。

会成例2

合成例1において、ポリテトラメチレングリコ

ール6重量銀を60℃で1時間混合溶解して、粘度22ポイズ(25℃)の液状繁外線硬化型樹脂 組成物を得た。

実施發2

含成例3によって得たアクリロイル基を有する 重合性不飽和ポリウレタン(A-3)40重量部、 トリス-2-ヒドロキシエチルイソシアメレート トリアクリレート40重量部、N-ビニル-2-ピロリドン15重量部及びペンジルジメチルケタール6重量部を60℃で1時間混合溶解して、粘 度17ポイズ(25℃)の液状紫外線硬化型樹脂 組成物を得た。

実施例え

合成例1によって得たアクリロイル基を有する 重合性不飽和ポリウレタン(A-1)60重量部、 トリス-2-ヒドロキシエチルイソシアヌレート トリアクリレート20重量部、Nーピニルー2ー ピロリドン15重量部及びベンジルジメチルケク ール5重量部を80℃で1時間混合溶解して、粘 度59ポイズ(25℃)の液状製外線硬化型樹脂 ール(数平均分子量850)1モルに代えて、ボリプロピレングリコール(数平均分子量2,000)1モルを使用した以外は、合成例1と胸際にして、アクリコイル基を有する重合性不飽和ボリウレタン(A-2)を得た。

合成樹 3

合成例1において、ボリテトラメチレングリコール(数平均分子量850)1モルに代えて、ボリアロピレングリコール(数平均分子量3,000)1モルを使用した以外は、合成例1と同様にして、アクリコイル基を有する重合性不飽和ポリウレタン(A-2)を得た。

以下に本発明の光ファイバ被覆用業外線硬化型 樹脂組成物の実施例及び比較例を示す。

実施例し

合財例3によって得たアクリロイル基を有する 重合性不總和ポリカレタン(A-3)50重量部、 トリスー2-ヒドロキシエテルイソシアヌレート トリアクリレート30重量部、N-ビニルー2-ピロリドン15重量部及びベンジルジメチルケタ

組成物を得た。

実務例 4

会放例2によって得たアクリロイル基を有する 室合性不飽和ポリウレタン(A-2)35重量部、 トリシクロデカンジメタノールジアクリレート 150重量部、N・ピニル・2 - ピコリドン10 重量部及びベンジルジメチルケタール5重量部を 60でで1時間混合溶解して、粘度-19ポイズ (25で)の液状紫外線硬化型樹脂組成物を得た。

比较例1

会収例2によって得たアクリロイル基を有する 重合性不飽和ポリウレタン(A-2)55重量部、 トリシクロデカンジメタノールジアクリレート 30重量部、N-ピニルー2ーピロリドン10重 電能及びベンジルジメチルケタール5重量部を 66℃で1時間混合溶解して、粘度63ボイズ (25℃)の微状象外線硬化型樹脂組成物を得た。 第1変に、作製例1~6、実施例1~4及び比 較例1の組成及び物性を示した。組成欄に示した

数字は配合量であり、配合量は整量部で示した。

-539-

特閒平 3-247671 (6)

作製例1~6の超成物は、各政分を混合し、60 でで1時間攪拌して均一な組成物を作製した。

次に、第1表の物性欄に記載の物性の測定方法 を示す。

ガラス転移温度測定方法

各組成物をガラス板上に膜厚50±10μ で 望布し、メタルハライドランプ(ランプ出力2kH) を用いて、業外額を20mj/m² 照射し、腰厚50 ±10μ mのフイルム状の試料を作割した。

動的粘弾性測定装置レオバイブロンDDV-0-EA型(朝オリエンテック製)を用いて、各組成物の製外線硬化膜の損失率を測定し、損失率の 個大値を与える温度をガラス転移基度とした。 強性取の測定方法

「ガラス転移温度測定方法」な記載の方法で得られた設厚50±10μmの各組成物の繋外線硬化膜より、2号形試験片を作製し、JISK 7113に 徒がって弾性率を測定した。ただし、引張速度は

4%電/分であり、弾性率は2.5%歪での引張感

力より第退した。

化膜のガラス転移温度が100で以上である組成物を示したものである。この組成物の繋外線硬化膜の-30でと60ででの弾性率の近は4.7及び3.8であり、実用温度範囲での弾性率の温度依存性は小さいことがわかる。

比較例1は、実施例4と周一の成分より成る光ファイバ被覆用業外線硬化型指指組成物であるが、この組成物の業外線硬化膜のガラス転移程度が100℃以下であるため、一30℃と60℃の弾性率の温度依存性が大きく、光ファイバ被履用紫外線硬化型樹脂組成物として好ましくないことがわかる。

実施例3及び4は、単独重合物のガラス転移混 関が一40で以下であるアクリロイル基を育する 重合性不能和ポリウレタン及び単独重合物のガラス 気転移温度が100で以上である一分子中にアク リロイル基を二個以上有する化合物及びエチシン 性不能和結合を有する重合性化合物より成る光ファイバ被限用紫外線硬化型揚點組成物の架外線硬



特期平3-247671(ア)

男 」 装

	\	***************************************	作製餅!	作製例 2	作製器3	作製料は	作製例 5	作製師6	実施例1	実施例2	支差例3	実施例4	战败例 1
_	(A -)	.)	97	-							60		{
	(A - 2	:)		97	-							2.5	5.5
靵	(A - 8	;)			97				50	40			
	\$ 7 7 7 # \$ \$ >	5 ± 5 J = 16 5 = 1				97						ě 0	3 Q
戡	117-2-61 (1575-11		~					97	3.0	4 C	20		
	a785975	ソジアヌレート					97						
	NESALO	リドン							15	15	1.5	10	16
	K 9 5 2 5 3 7 8) + - 1	3	3	Ė	8	3	3	5	B.	В	5	5
	ガラス転移温	度 (化)	2 4	-30	~43	175	160	250 UL	-60 及び 190	- 4 B 15 T 1 9 0	166	104	86
物		-80°c		<u> </u>					46	74	103	138	6 2
贱	弹性	236		ĺ					2 4	4 2	4 4	83	28
	(kgi/ew ^e) ~	60°C							17	30	2 2	3 5	8
	弹进率(-30%)	· 養性鄉 (60°C)							2.7	2. 5	4.7	3. 8	L 9

(発明の効果)

本発明の光ファイバ被覆用繋外線硬化型樹脂組 被物は、実用温度範囲ー30℃から60℃におけ る難性率の温度依存性が小さいため、この組成物 を被覆した光ファイバは環境の温度変化によって 生じる光譜号の伝送預失の変動が小さいという大 多な物質を有する。

4、図面の簡単な説明

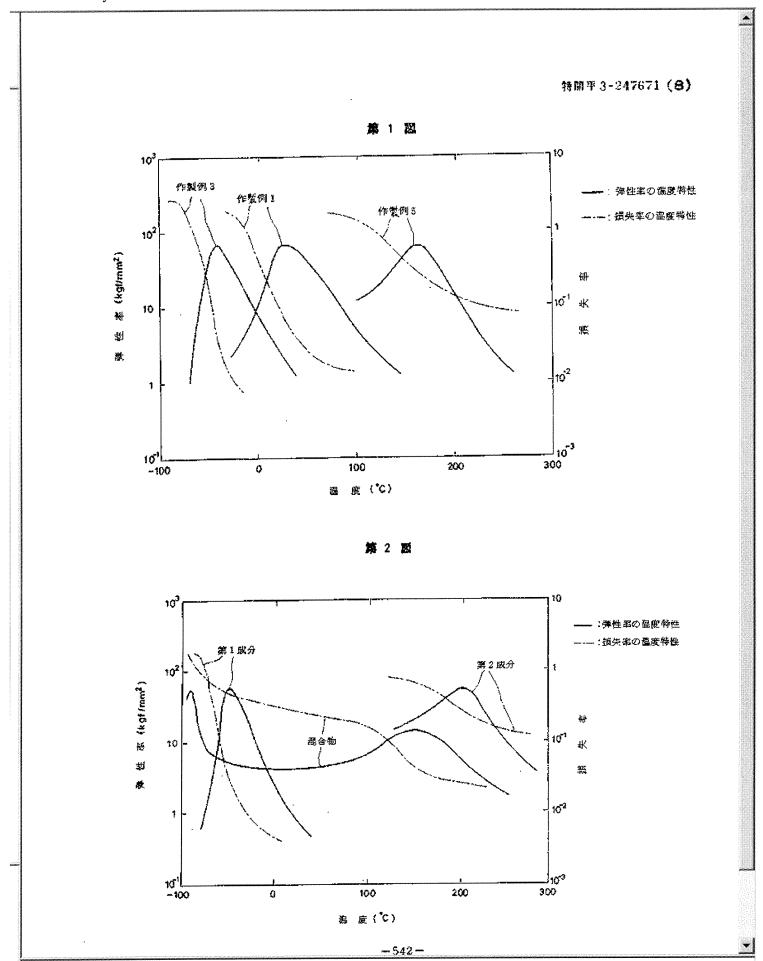
第1図は、作製例1、3及び5の組成物の業外線顕化膜の弾性率及び損失率の温度特性を示す図表である。

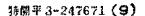
算2図は、主度が200℃程度の第1成分、

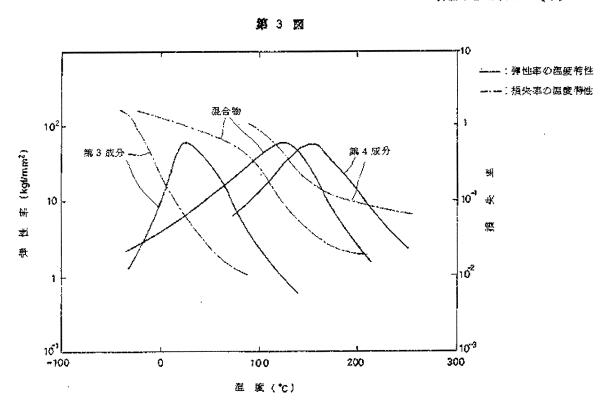
-50℃程度の第2股分及び第1股分と第2級分との等量混合物の各々の象外線硬化膜の弱性率及び損失率の温度特性を示す函表である。

第3関は、Teが近接した第3成分と第4成分 及び第3成分と第4成分との等量混合物の各々の 黎外線硬化膜の弾性率及び損失率の温度特性を示 す図表である。

代理人 弁理士 高 額 聯 粉







正 書(自発)

平成2年6月 47日

符許庁長官



1. 事件の表示

平蛟2年特許顯第45237号

2、 発明の名称

光ファイバ被覆用紫外線硬化型樹脂短成物

3. 補正をする者

特許出願人 事件との関係

〒174東京都板橋区販下三丁目35番58号

(288)大日本インキ化学工業株式会社

代表者 川 村

4. 代 環 人

〒103東京都中央区日本橋三丁目7番30号

大日本インキ化学工業株式会社内

(8876)弁理士

5. 補正の対象

明和春の発明の詳細な説明の構及び隠菌



- 6. 矯正の内容
- (1) 明知書第6 頁第2 0 行目における

[DEG] &

PPEG1 E

傾正する。

(2) 明細書第7 頁第1 行回における

TDPG 1 &

fppgj &

補正する。

(8)明細書第7頁第9行目における

「DFTG」を

PPTG1 =

補正する。

(4) 明細書第7頁第10行国における

Грсвјを

IDCIE

補正する。

(5) 明細書第11 頁第4 行目における

『アクリロイル基』を

『エチレン能不飽和結合』に

-543-

特層平 3-247671 (10)

補正する。

(6)明細曹第15夏第6行国における 「不飽和サレタン」を

『不勉和ポリウレタン』に

紙正する。

(7) 明細書第18頁第6行目における

f 1 5 0 重量部」を

で 150 後量部まに

捕正する。

(8) 躬細書第19 東第8 行目における

「2 G xJ/ n/ 」を

[200n]/cm'] IC

補正する。

(9)図面の第1階、第2阅及び第3図を別紙のと

おり補正する。

辽 上

